

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-82061

(P2003-82061A)

(43)公開日 平成15年3月19日(2003.3.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 G 59/04		C 0 8 G 59/04	4 J 0 0 2
	59/24	59/24	4 J 0 3 6
C 0 8 K 5/5399		C 0 8 K 5/5399	5 E 3 4 3
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 5 E 3 4 6
H 0 5 K 3/18		H 0 5 K 3/18	D

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-273987(P2001-273987)

(22)出願日 平成13年9月10日(2001.9.10)

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72)発明者 斎藤 誠一

東京都荒川区東尾久7丁目2番36号 旭電
化工業株式会社内

(72)発明者 森 貴裕

東京都荒川区東尾久7丁目2番36号 旭電
化工業株式会社内

(74)代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

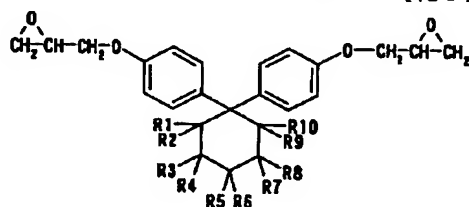
(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 高いガラス転移温度、優れた電気特性、機械強度、低い吸水率を有するエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物を提供する。

＊【解決手段】 エポキシ樹脂の3～100質量%が下記一般式(1)で表される多価エポキシ化合物であるエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物。

【化1】



(1)

(式中、R1からR10は各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、4-グリシジルオキシフェニル基を表すか、又は隣接する置換基が互いに結合してビシクロヘキセンを形成するか、隣接していない置換基が互いに結合してビシクロ構造を形成し、但し、R1からR10のいずれか一つはアルキル基又は4-グリシジルオキシフェニル基である。)

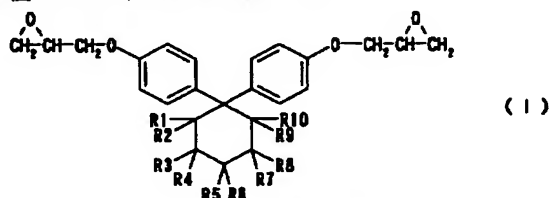
BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

* キシ樹脂積層板用硬化性組成物。

【請求項 1】 エポキシ樹脂の 3～100 質量%が下記一般式 (I) で表される多価エポキシ化合物であるエポ*

【化 1】



(式中、R1 から R10 は各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、4-グリシジルオキシフェニル基を表すか、又は隣接する置換基が互いに結合してビシクロヘキセンを形成するか、隣接していない置換基が互いに結合してビシクロ構造を形成し、但し、R1 から R10 のいずれか一つはアルキル基又は 4-グリシジルオキシフェニル基である。)

【請求項 2】 上記一般式 (I) で表わされる多価エポキシ化合物 10～80 質量%及び一般式 (I) 以外のエポキシ化合物 20～90 質量%をエポキシ樹脂とする請求項 1 記載のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物。

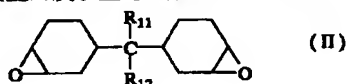
【請求項 3】 上記一般式 (I) における R1 から R10 のいずれか 1 個はアルキル基である請求項 1 又は 2 記載のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物。

【請求項 4】 上記一般式 (I) で表されるエポキシ化合物を 10～80 質量%及び上記一般式 (I) 以外※

※のエポキシ化合物 20～90 質量%からなるエポキシ樹脂 100 質量部と硬化剤 10～200 質量部からなる請求項 2 又は 3 記載のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物。

【請求項 5】 上記一般式 (I) 以外のエポキシ化合物が、下記一般式 (II) で表される請求項 2～4 のいずれかに記載のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物。

【化 2】

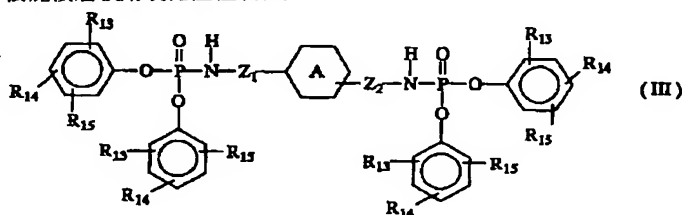


(式中、R11 及び R12 は各々独立に水素原子又は炭素原子数 1～3 のアルキル基を表す。)

【請求項 6】 上記一般式 (I) で表されるエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂 100 質量部に対してリン系難燃剤を 5～100 質量部配合してなる請求項 1～5 のいずれかに記載のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物。 ★

★【請求項 7】 上記リン系難燃剤が、下記一般式 (III) で表されるリン酸アמיד化合物である請求項 6 記載のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物。

【化 3】



(式中、R13、R14 及び R15 は水素原子、炭素原子数 1～8 のアルキル基、シクロアルキル基又はハロゲン原子を表し、Z1 及び Z2 は直接結合、炭素原子数 1～4 のアルキレン基、アルキリデン基を表し、環 A は炭素原子数 6～18 のアリーレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン-アルキレン (アルキリデン)-アリーレン基を表す。)

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物を用いたエポキシ樹脂積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

50 【発明の技術分野】 本発明は、特定のエポキシ化合物を

含むエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物に関し、より詳細には、1, 1-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)シクロヘキサンのシクロヘキサンが置換基を有するエポキシ化合物を必須成分とする硬化性組成物からなり、ガラス転移温度が高く、電気特性、機械強度に優れたビルドアップ用硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】プリント配線基板の高密度化方法であるフルアディティブ法においては、使用されるメッキレジストが最終的に配線間の絶縁層にもなるため多層化時の配線のズレ等を防止することが可能となり、高アスペクト比の配線を有するプリント配線基板を多層化するのに適している。

【0003】絶縁層としてプリント配線基板に残存する上記メッキレジストは、高度に集積化された配線による発熱や絶縁層の薄層化、導体層と絶縁層との接着強度の低下に対応できる高いガラス転移温度、体積固有抵抗、機械特性及び低い吸水率を有することが要求される。

【0004】絶縁層にエポキシ樹脂を用いることは広く知られており、ドイツ特許107798号明細書には、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパンと酸無水物による硬化物が記載されている。また、特開平2-225580号公報には、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパンとカチオン系光重合開始剤による硬化物が記載されている。しかし、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパンを無水フタル酸や光重合開始剤で硬化させた場合、得られる硬化物は脆く、実用的でなかった。

*【0005】また、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル等の多価フェノール骨格を有するエポキシ化合物と酸無水物等による硬化物はガラス転移温度が低く、ビルドアップ用には実用的でなかった。

【0006】また、米国特許3298998号公報には、1, 1-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)シクロヘキサンがエポキシ樹脂に用いられることが記載されている。しかし、エポキシ樹脂積層板に用いることは記載されておらず、シクロヘキサンが置換基を有することで優れた積層板が得られることは全く予想もされていなかった。

【0007】従って、本発明の目的は、高いガラス転移温度、優れた電気特性、機械強度、低い吸水率を有するエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物を提供することにある。

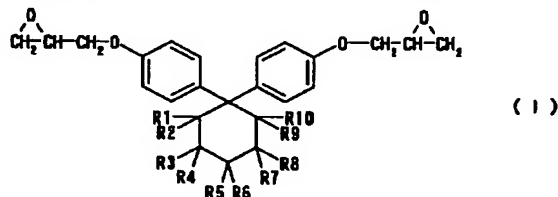
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の現状に鑑み鋭意検討を行った結果、1, 1-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)シクロヘキサンのシクロヘキサンが置換基を有するエポキシ化合物を用いることで、上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

【0009】即ち、本発明は、エポキシ樹脂の3~100質量%が下記一般式(1)で表される多価エポキシ化合物であるエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物を提供するものである。

【0010】

【化4】



(式中、R1からR10は各々独立に水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、4-グリシジルオキシフェニル基を表すか、又は隣接する置換基が互いに結合してビスシクロヘキセンを形成するか、隣接していない置換基が互いに結合してビスシクロ構造を形成し、但し、R1からR10のいずれか一つはアルキル基又は4-グリシジルオキシフェニル基である。)

【0011】

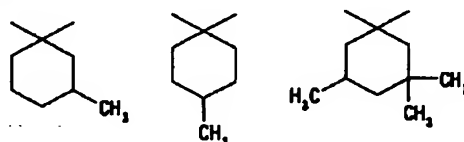
【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。

【0012】上記一般式(1)におけるR1からR10で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル等が

挙げられる。より具体的には、下記の構造等が挙げられる。

【0013】

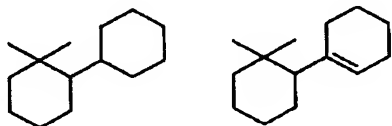
【化5】



【0014】シクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が、シクロアルケニルとしてはシクロヘキセニル等が挙げられる。より具体的には下記の構造等が挙げられる。

【0015】

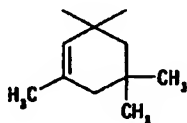
【化6】



【0016】隣接しているR1からR10が互いに結合してシクロヘキセニル基を表す場合は、下記の構造等が挙げられる。

【0017】

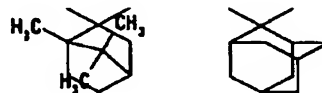
【化7】



*【0018】隣接していないR1からR10が互いに結合して形成するビスシクロ構造としては、例えば、以下に示す構造が挙げられる。

【0019】

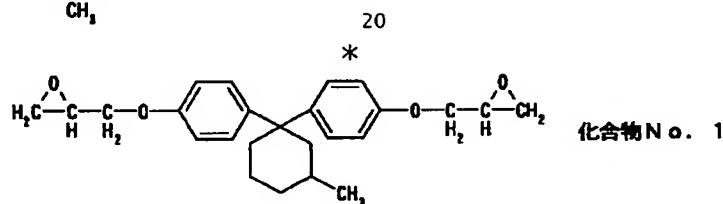
【化8】



10 【0020】上記一般式(I)で表されるエポキシ化合物としては、より具体的には、以下の化合物No. 1～8が挙げられる。

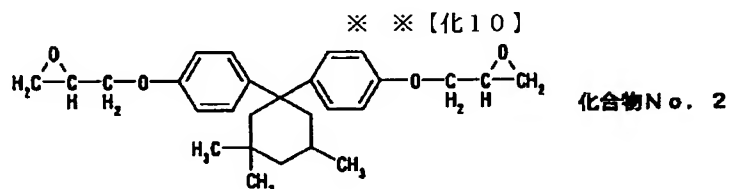
【0021】

【化9】



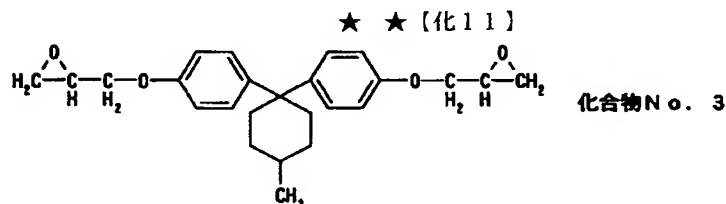
化合物No. 1

【0022】



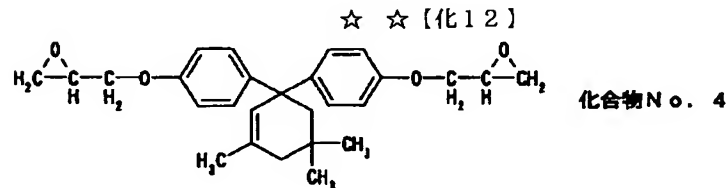
化合物No. 2

【0023】



化合物No. 3

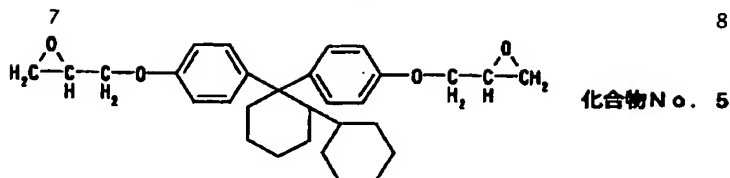
【0024】



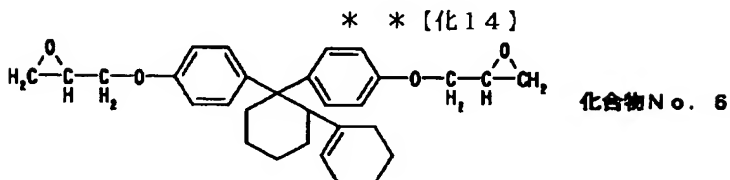
化合物No. 4

【0025】

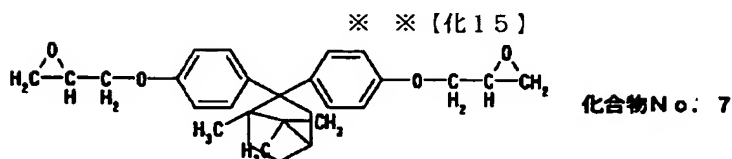
【化13】



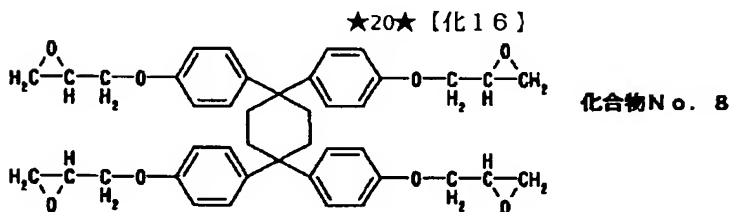
【0026】



【0027】



【0028】



【0029】本発明のエポキシ樹脂に用いられる他のエポキシ化合物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物等が用いられる。

【0030】芳香族エポキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ノボラック、テトラブロモビスフェノールA等の多価フェノールのグリシジルエーテル化合物、上記多価フェノールのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド付加ポリエーテル化合物のグリシジルエーテル化合物が挙げられる。

【0031】脂環族エポキシ化合物としては、少なくとも1個以上の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又はシクロヘキセンやシクロペンテン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイドやシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。例えば、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-1-メチルヘキサカルボキシレート、6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-6-メチル-3, 4-エポキシシクロ

ヘキサカルボキシレート、3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサカルボキシレート、3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられる。

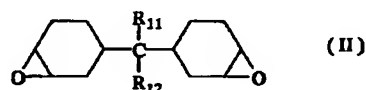
【0032】脂肪族エポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートのビニル重合により合成したホモポリマー、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとその他のビニルモノマーとのビニル重合により合成したコポリマー等が挙げられる。代表的な化合物として、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロ

30

40

50

パンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル、またプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。さらに、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、また、これらにアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポ*



(式中、 R_{11} 及び R_{12} は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。)

【0035】 R_{11} と R_{12} で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等が挙げられる。

【0036】上記一般式(I)で表される化合物は、エポキシ樹脂積層板用硬化性組成物に用いるエポキシ樹脂の3～100質量%が好ましい。3質量%未満では上記一般式(I)で表される化合物を用いた効果が得られない。また、硬化剤や他の併用物により硬化物の物性は変化するが、上記一般式(I)で表される化合物を10～80質量%を用いることが特に好ましい。10質量%以上用いることで、上記一般式(I)で表される化合物を用いる効果が顕著となり、80質量%より多く用いると得られる硬化物が脆くなって基板の組み立て及び最終製品の使用時に衝撃等で絶縁層が剥離又は破損することがあるので好ましくない。

【0037】本発明のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物は硬化剤により硬化してエポキシ樹脂積層板となる。硬化剤としては、潜在性硬化剤、酸無水物、ポリアミン化合物及びポリフェノール化合物等が挙げられる。

【0038】潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、ヒドラジド、イミダゾール化合物、アミンアダクト、スルホニウム塩、オニウム塩、ケチミン、酸無水物、三級アミン等が挙げられる。これら潜在性硬化剤は、一液型の硬化性組成物を与え、取り扱いが容易なので好ましい。

【0039】酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水

*キスステアリン酸ブチル、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

【0033】上記多価エポキシ化合物のうち、多価フェノールのグリシジルエーテル化合物やシクロヘキセンオキサイドやシクロペンテンオキサイド構造を有するポリエポキシ化合物は、高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂が得られるので好ましい。また、エポキシ化ポリブタジエン等のゴム成分を有するエポキシ化合物は得られるエポキシ樹脂に柔軟性を付与するのでガラス転移温度等の他の物性への影響が小さい範囲で用いることが好ましい。また、下記一般式(II)で表されるエポキシ化合物は特にガラス転移温度の高いエポキシ樹脂が得られるので好ましい。

【0034】

【化17】

物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物等が挙げられる。

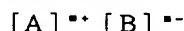
【0040】ポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族ポリアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等の脂環族ポリアミン、m-キシレンジアミン等の芳香環を有する脂肪族アミン、m-フェニレンジアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、 α , α -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族ポリアミンが挙げられる。

【0041】ポリフェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール、テルペンジフェノール、テルペンジカテコール、1,1,3-トリス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、ブチリデンビス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)等が挙げられる。フェノールノボラックは得られるエポキシ樹脂の電気特性、機械強度が積層板に適しているので好ましい。

【0042】上記の各種硬化剤は、エポキシ化合物の組成に応じて反応基がおおむね当量になることが好ましく、エポキシ樹脂100質量部に対して10～200質

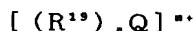
量部用いることが好ましい。

【0043】本発明で用いられるカチオン系光開始剤とは、エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出させることが可能な化合物であり、特に好ましいものは、照射によってルイス酸を放出するオニウム塩である複塩又はその誘導体である。かかる化合物の代表的なものとしては、下記の一般式



で表される陽イオンと陰イオンの塩を挙げることができる。

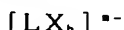
【0044】ここで陽イオン $[A]^+$ はオニウムであるのが好ましく、その構造は、例えば、下記の一般式、



で表すことができる。

【0045】更にここで、 R^a は炭素数が1~60であり、炭素原子以外の原子を幾つ含んでもよい有機の基である。 a は1~5なる整数である。 a 個の R^a は各々独立で、同一でも異なってもよい。また、少なくとも1つは、芳香環を有する上記の如き有機の基であることが好ましい。 Q はS、N、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、F、N=Nからなる群から選ばれる原子あるいは原子団である。また、陽イオン $[A]^+$ 中の Q の原子価を q としたとき、 $m = a - q$ なる関係が成り立つことが必要である（但し、N=Nは原子価0として扱う）。

【0046】また、陰イオン $[B]^-$ は、ハロゲン化物錯体であるのが好ましく、その構造は、例えば、下記一般式

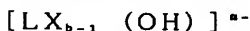


で表すことができる。

【0047】更にここで、 L はハロゲン化物錯体の中心原子である金属又は半金属(Metalloid)であり、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。 X はハロゲン原子である。 b は3~7なる整数である。また、陰イオン $[B]^-$ 中の L の原子価を p としたとき、 $m = b - p$ なる関係が成り立つことが必要である。

【0048】上記一般式で表される陰イオン $[LX_b]^-$ の具体例としては、テトラフルオロボレート (BF_4)⁻、ヘキサフルオロフォスフェート (PF_6)⁻、ヘキサフルオロアンチモネート (SbF_6)⁻、ヘキサフルオロアルセネート (AsF_6)⁻、ヘキサクロロアンチモネート ($SbCl_6$)⁻ 等が挙げられる。

【0049】また、陰イオン B^{m-} は、



で表される構造のものも好ましく用いることができる。 L 、 X 、 b は上記と同様である。また、その他用いることができる陰イオンとしては、過塩素酸イオン (ClO_4)⁻、トリフルオロメチル亜硫酸イオン (CF_3SO_3)⁻、

、フルオロスルホン酸イオン (FSO_3)⁻、トルエンスルホン酸陰イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオン等が挙げられる。

【0050】本発明では、この様なオニウム塩の中でも、下記のイ)~ハ)の芳香族オニウム塩を使用するのが特に有効である。これらの中から、その1種を単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

【0051】イ) フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等のアリールジアゾニウム塩

【0052】ロ) ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等のジアリールヨードニウム塩

【0053】ハ) トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス[ジ(6-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス[ジ(6-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニル-ジ(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニル-ジ(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のトリアリールスルホニウム塩等が好ましい。

【0054】また、その他の好ましいものとしては、($\eta^5-2, 4$ -シクロペンタジエン-1-イル)

{(1, 2, 3, 4, 5, 6, - η)-(1-メチルエチル)ベンゼン}-アイアン-ヘキサフルオロホスフェート等の鉄-アレーン錯体や、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(エチルアセトナトアセタト)アルミニウム、トリス(サリチルアルデヒダト)アルミニウム等のアルミニウム錯体とトリフェニルシラノール等のシラノール類との混合物等も挙げられる。

【0055】これらの中でも実用面と光感度の観点から、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、鉄-アレーン錯体を用いることが好ましい。

【0056】これらの光開始剤は安息香酸系又は第三級アミン系等の公知の光重合促進剤の1種又は2種以上と組み合わせて用いても良い。光開始剤は、本発明の組成物中、0.1～30質量%含有していることが好ましい。0.1質量%未満では添加効果が得られないことがあり、30質量%より多いと硬化物の機械強度が低下することがある。

【0057】光開始剤を用いる場合の重合に用いる光源としては、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等の公知の光源を用い、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波等の活性エネルギー線の照射により上記光開始剤からルイス酸を放出することで、上記エポキシ化合物を効果させる。これら光源としては、400nm以下の波長を有する光源が有効である。

【0058】本発明のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物は、硬化剤と予め混合されて一液型としてもよく、エポキシ樹脂組成物と硬化剤の二液型として使用時に混合して用いても良い。一液型は取り扱いが容易であるが、硬化反応に熱、光、湿気等を必要とし、二液型は反応性が高く、混合してから一定時間以内に積層板に成形する必要があるため取り扱いに問題がある。一液型と二液型は硬化・使用条件や目的とする樹脂物性に依りて適宜使い分ける。

【0059】本発明のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物は、上記エポキシ化合物に種々の硬化促進剤、他の樹脂、無機充填剤、スクリーン印刷性向上剤、難燃剤、難燃助剤、分散性改良剤等の通常エポキシ樹脂組成物に用いられる添加剤を必要に応じて用いることが好ましい。

【0060】上記硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン、ジアザビシクロウンデセン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール及び2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物が含まれる。これら硬化促進剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。硬化促進剤は、エポキシ樹脂の硬化を促進するに十分な少量で用いられる。

【0061】本発明のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物に用いられるエポキシ樹脂以外の樹脂としては、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブタジエン-スチレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンゴム、エチレン-プロピレ

ンゴム等の弾性に優れた耐衝撃性を改良するゴムを用いることが、機械強度の点で好ましい。

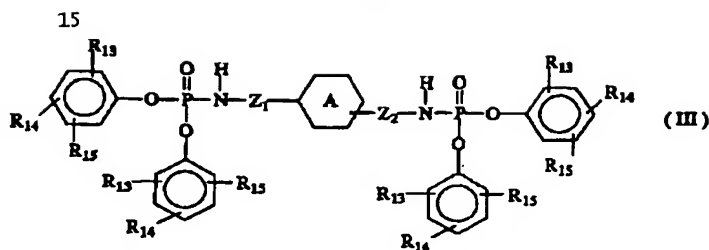
【0062】本発明のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物に含まれる無機充填剤は、エポキシ樹脂組成物に付加的な難燃剤、耐熱性、耐湿性を付与するためのものである。これら充填剤には、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が含まれ、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。特にシリカが電気特性に優れるので好ましい。

【0063】本発明のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物に用いられる難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、金属水酸化物等が、難燃助剤としては酸化アンチモン等のアンチモン化合物、メラミン等の含窒素化合物、ホウ酸亜鉛等のホウ酸化合物、ポリテトラフルオロエチレンやシリコンポリマー等の滴下防止剤等が挙げられる。これら難燃剤及び難燃助剤としては高い難燃性を付与するには硬化剤に対して臭素を5～30質量%、酸化アンチモンを3～10質量%を添加することが好ましいが、燃焼時にダイオキシンの発生のないリン系難燃剤が環境への配慮と難燃性の両立として特に好ましく、含窒素化合物の組合せは難燃化効果が顕著である。

【0064】リン系難燃剤としては、フェノール及び/又はアルキル置換フェノールとリン酸のエステル化合物又はフェノール及び/又はアルキル置換フェノールと多価フェノール(例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA、ピフェノール、フェノール類とホルムアルデヒドの縮合物等)とリン酸のエステル化合物が挙げられ、多価フェノールを用いる場合はフェノールのOH基の一部が未反応で存在してもよい。また、上記フェノール又は多価フェノールをアミン化合物で代替してリン酸アミド化合物としてもよい。下記一般式(II I)で表されるリン酸アミド化合物は得られる樹脂のガラス転移温度が高く、難燃化効果に優れるので好ましい。リン系難燃剤は、エポキシ樹脂100質量部に対して5～100質量部用いることが好ましい。5質量部未満では十分な難燃化効果が得られず、100質量部を超えて用いると、樹脂組成物のガラス転移温度が著しく低下する。

【0065】

【化18】



(式中、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、シクロアルキル基又はハロゲン原子を表し、 Z_1 及び Z_2 は直接結合、炭素原子数1～4のアルキレン基、アルキリデン基を表し、 A は炭素原子数6～18のアリーレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン-アルキレン(アルキリデン)-アリーレン基を表す。)

【0066】以上述べた本発明のエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物は、これをプロピレングリコールモノメチルエーテル等の好適な有機溶媒で希釈してワニスとなし、これをガラス不織布、ガラス織布等の多孔質ガラス基材に塗布・含浸させ、加熱するという通常の方法によりブリブレグを製造することができる。また、このブリブレグを複数枚重ね合わせ、その積層構造の片面又は両面に銅箔を重ね合わせた後、これを通常の方法で加熱・加圧してガラスエポキシ銅張積層板を得ることができる。このとき、銅箔を用いなければ、積層板が得られる。多層板は、銅張積層板(内層板)に回路を形成し、次いで銅箔をエッチング処理した後、内層板の少なくとも片面にブリブレグ及び銅箔を重ね合わせ、これを例えば170℃、40kg/cm²の圧力で90分間加熱、加圧するという通常の方法により製造することができる。さらに、プリント配線板は、銅張積層板もしくは多層板にスルーホールを形成し、スルーホールメッキを行った後、所定の回路を形成するという通常の方法により製造することができる。

【0067】

【実施例】以下に、本発明のエポキシ樹脂組成物を具体的に示す。但し、以下の実施例により本発明は何等制限

されるものではない。

【0068】〔実施例1-1～1-13及び比較例1-1～1-2〕表1～3記載のエポキシ樹脂100質量部、硬化剤(表1～3記載)、2-エチル-4-メチルイミダゾールをエチレングリコールブチルエーテルアセテート80質量部を十分に混合し、表面処理アルミニウム板上にナイフコーターを用いて乾燥後の膜厚が30μmになるように塗布した。80℃で5分間熱乾燥した後、さらに150℃で30分間ベーキングして硬化物を得た。得られた硬化物について、ガラス転移温度(以下、T_g)、引張強度、引張伸びを評価した。結果を表1～3に示す。但し、各試料化合物及び比較化合物の配合量は溶媒を除く固形分としての配合であり、配合量は得られる樹脂組成物のリン含有量が2.0%となるよう調整した。配合単位は全て質量部基準である。

【0069】ガラス転移温度は、動的粘弾性法で測定した。

【0070】引張試験としては、JIS-K6911により測定した。

【0071】

【表1】

	実 施 例					
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
化合物 No.1	70			80		50
化合物 No.2		70				
化合物 No.8			70		30	
エポキシ1 ^{*1}	80	80	30	70	70	
エポキシ2 ^{*2}						50
エポキシ3 ^{*3}						
エポキシ4 ^{*4}						
エポキシ5 ^{*5}						
比較化合物1 ^{*6}						
比較化合物2 ^{*7}						
硬化剤A ^{*8}	25.7	25.7	29.3	26.2	27.7	33.8
硬化剤B ^{*9}	25.7	25.7	29.3	26.2	27.7	
硬化剤C ^{*10}						33.8
水酸化マグネシウム	14.1	14.1	14.8	14.2	14.5	31.2
水酸化アルミニウム	14.1	14.1	14.8	14.2	14.5	31.2
シリカ	9.4	9.4	9.9	9.6	9.7	20.8
離脱剤 ^{*11}	86.8	86.8	88.6	87.0	87.9	40.6
反応触媒 ^{*12}	3.6	3.6	4.0	3.6	3.8	4.3
溶媒 ^{*13}	80	80	80	80	80	120
ガラス転移温度 (°C)	155	158	152	153	150	180
引張強度 (MPa)	85	87	84	83	82	86
引張伸び (%)	7.5	7.3	7.6	6.9	7.1	6.0

【0072】*1：ビスフェノールA型エポキシ樹脂

*ル) プロパン

*2：1, 6-ビス(グリシジルオキシ)ナフタレン

*5：カルボン酸変性NBRとビスフェノールAジグリ

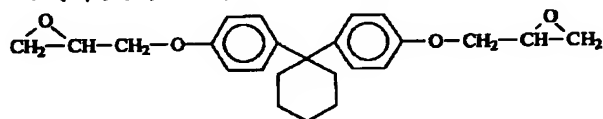
*3：1, 1, 2, 2-テトラキス(4-グリシジル
オキシフェニル)エタン

20 シジルエーテルの付加物

【0073】

*4：2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシ

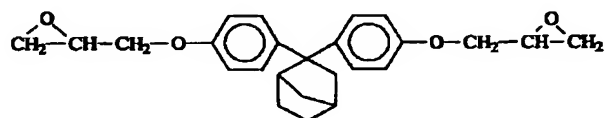
* 【化19】



【0074】

※ ※ 【化20】

*7：



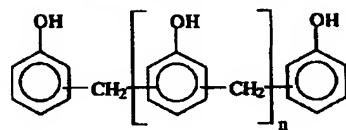
【0075】

★ 【化22】

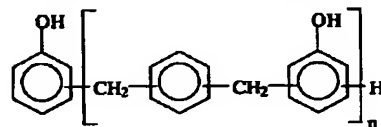
【化21】

*9：硬化剤B(三井化学(株)製：XLC-LI)

*8：硬化剤A(住友デュレズ(株)製：PR-53194)



40

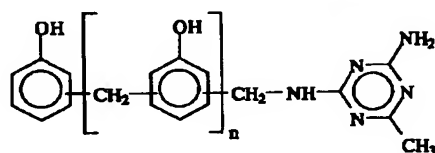


【0077】

【0076】

★ 【化23】

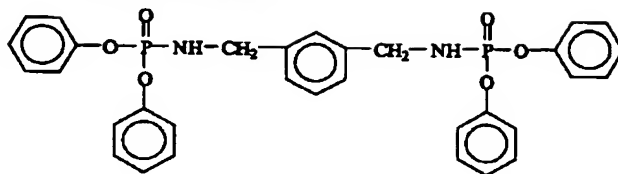
*10：硬化剤C(大日本インキ(株)製：フェノライトLA-7055)



【0078】

50 【化24】

*11:リン酸アミド系難燃剤



【0079】*12:2-エチル-4-メチルイミダゾール

*【0080】

ール

【表2】

*13:エチレングリコールブチルエーテルアセテート*10

	実 施 例					
	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12
化合物 No.1	50	50	40		100	
化合物 No.2				40		100
化合物 No.8						
エポキシ1 ^{*1}						
エポキシ2 ^{*2}			30			
エポキシ3 ^{*3}	50			30		
エポキシ4 ^{*4}		50				
エポキシ5 ^{*5}			30	30		
比較化合物1 ^{*6}						
比較化合物2 ^{*7}						
硬化剤A ^{*8}	31.4	23.7	34.7	35.5	41.2	41.2
硬化剤B ^{*9}						
硬化剤C ^{*10}	31.4	23.7	34.7	35.5		
水酸化マグネシウム	30.4	27.5	15.8	16.0	13.2	13.2
水酸化アルミニウム	30.4	27.5	15.8	16.0	13.2	13.2
シリカ	20.2	18.3	10.5	10.6	8.8	8.8
難燃剤 ^{*11}	39.6	35.9	41.4	41.7	34.3	34.3
反応触媒 ^{*12}	4.0	3.2	4.4	4.5	3.5	3.5
清漆 ^{*13}	120	120	80	80	80	80
ガラス転移温度(℃)	190	150	190	200	165	168
引張強度(MPa)	80	80	90	90	80	85
引張伸び(%)	5.5	8.5	5.3	5.0	6.8	6.5

【0081】

【表3】

	実施例	比較例	
	1-13	1-1	1-2
化合物 No.1			
化合物 No.2			
化合物 No.8	100		
エポキシ1 ^{*1}			
エポキシ2 ^{*2}			
エポキシ3 ^{*3}			
エポキシ4 ^{*4}			
エポキシ5 ^{*5}			
比較化合物1 ^{*6}		100	
比較化合物2 ^{*7}			100
硬化剤A ^{*8}	49.4	41.5	43.0
硬化剤B ^{*9}			
硬化剤C ^{*10}			
水酸化マグネシウム	13.9	13.2	13.2
水酸化アルミニウム	13.9	13.2	13.2
シリカ	9.3	8.8	8.8
難燃剤 ^{*11}	36.3	34.3	34.8
反応触媒 ^{*12}	4.1	3.6	3.7
清漆 ^{*13}	80	80	80
ガラス転移温度(℃)	190	140	138
引張強度(MPa)	85	70	65

【0082】実施例1-1~1-13と比較例1-1~1-2とを対比すると、実施例1-1~1-13は、ガラス転移温度が25~40℃高くなっており、引張強度、引張伸びのいずれも向上している。また、実施例1-1~1-10と実施例1-11~1-13の対比から一般式(1)以外のエポキシ化合物を併用することでガラス転移温度や引張強度、引張伸びを改善できることが判る。

【0083】

【発明の効果】本発明の特定の構造を有するポリエポキシ化合物をエポキシ樹脂積層板用の硬化性組成物に用いることで、ガラス転移温度の高い、引張強度や引張伸びに優れたエポキシ樹脂積層板用硬化性組成物が提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	T

(72)発明者 福田 芳弘
東京都荒川区東尾久7丁目2番36号 旭電
化工業株式会社内

F ターム (参考) 4J002 CD022 CD051 EW156 FD136
GF00
4J036 AB07 AD11 DA01 DB05 DC02
DC17 FA12 JA08
5E343 AA02 AA11 CC61 CC65 CC67
DD21 ER11 GG13 GG16
5E346 CC09 EE31 HH11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)